

PAT-NO: JP02000164249A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000164249 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE AND NONAQUEOUS ELECTROLYTE
SECONDARY BATTERY

PUBN-DATE: June 16, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
HAYASHI, TAKASHI	N/A
TAN, HIROAKI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
MITSUI CHEMICALS INC	N/A

APPL-NO: JP10336632

APPL-DATE: November 27, 1998

INT-CL (IPC): H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrolyte with low heat generation speed and high safety by constituting with a nonaqueous solvent containing fluorine-containing cyanoethyl ether compound and an electrolyte.

SOLUTION: A nonaqueous electrolyte contains fluorine-containing cyanoethyl ether compound represented by the formula: $X-(OR)_n-OCH_2CH_2-CN$. In the formula, X shows 1-10C fluorine atom substituted hydrocarbon group, R shows 2-4C alkylene group, and (n) is 0-30. The nonaqueous solvent preferably contains cyclic carbonate and/or chain carbonate, the cyclic carbonate is a compound containing 2-5C alkylene group, and the chain carbonate is a compound containing 1-5C hydrocarbon group. An electrolyte is selected from $LiPF_6$, $LiBF_6$, and $LiOSO_2R_1$. R_1 shows 1-6C perfluoroalkyl group. A negative electrode containing metallic lithium, a lithium-containing alloy, and a carbon material capable of doping/undoping lithium ions as a negative active material is used.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the nonaqueous electrolyte which can offer the nonaqueous electrolyte rechargeable battery which was excellent in safety and was excellent in the charge-and-discharge property in more detail about the nonaqueous electrolyte containing a fluorine content cyano ethyl ether compound. Moreover, this invention relates to the nonaqueous electrolyte rechargeable battery containing such nonaqueous electrolyte.

[0002]

[Background of the Invention] In recent years, the rechargeable battery using oxidation / reduction reaction of alkali metal is studied briskly. Especially the cell that used the carbon material in which the dope and dedope of a lithium ion are possible for the negative electrode, and used the multiple oxide of a lithium and a metal for the positive electrode was called the lithium ion battery, and small and lightweight, since energy density is high, the field of the invention has expanded it quickly. By the way, while new portable electronic equipment, such as a camcorder/movie, a cellular phone, and a laptop computer, appears one after another, in order to attain the further improvement in functional of such portable electronic equipment, energy density is raised to a lithium ion battery, or it is expected the improvement in the engine performance of enlarging the discharge current etc.

[0003] In such a lithium ion battery, in order to exchange the lithium ion between a positive electrode and a negative electrode, nonaqueous electrolyte is used. In what uses water as a solvent since the potential of a lithium ion battery of an electrode is high, in order to hydrolyze, what dissolved the alkali-metal salt in the non-aqueous solvent is usually used.

[0004] The organic solvent aprotic [polar] which is easy to dissolve an alkali-metal salt, and is hard to electrolyze as a non-aqueous solvent is used, and ether, such as ester, such as carbonate, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and diethyl carbonate, gamma-butyrolactone, formic acid methyl, methyl acetate, and methyl propionate, dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, and dioxolane, etc. is mentioned as a typical thing. Moreover, as an alkali-metal salt dissolved, lithium salt, such as LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiClO_4 , and LiCF_3SO_3 , is mentioned.

[0005] Such nonaqueous electrolyte is expected for conductivity to be high and for viscosity to be low in order to raise the discharge engine performance of the cell used. Moreover, by repeating charge and discharge, a thing stable chemically and electrochemically is desired to the positive electrode and the negative electrode so that the cell engine performance may not deteriorate.

[0006] Moreover, since much of such nonaqueous electrolyte is inflammability, when nonaqueous electrolyte spills liquid from a cell, carrying out ignition explosion or burning is also assumed, and improvement in the safety of nonaqueous electrolyte is also desired. For this reason, for example, what adds fire-resistant phosphoric ester to nonaqueous electrolyte (refer to JP,8-22839,A), the thing (refer to JP,63-248072,A) which uses a halogenated compound are proposed. It has properties, like especially a fluorine compound has high electrochemical stability among halogenated compounds, and the flash point is high.

[0007] Moreover, when emergency accident happened in the cell, and short-circuit inside a cell, the electrolytic solution electrolyzes according to overcharge or it is exposed to an elevated temperature from the outside, the energy stored in the cell is emitted as heat, and the so-called thermal run away may happen. For this reason, by the commercial cell, although cures, such as a shutdown with the separator at the time of overcharge prevention, an overcurrent protection, and an internal temperature rise, are fully achieved, nonaqueous electrolyte is also expected to raise safety further.

[0008] The process to which a cell results in a thermal run away is a certain cause, when it goes up to the temperature

which the chemical reaction of an electrode and the electrolytic solution starts and the exoergic rate of this chemical reaction waits for the heat dissipation rate of a cell a top, the temperature rise by generation of heat stops stopping, and resulting in a thermal run away is known. In order to make it hard to happen such a thermal run away, it becomes an effective cure to reduce the exoergic rate of the electrolytic solution and an electrode.

[0009] When it inquired wholeheartedly so that this invention persons may attain the above-mentioned technical problem in view of the above situations, it came to complete a header and this invention for the electrolytic solution with the small reaction rate of the positive electrode and the electrolytic solution which were using the non-aqueous solvent containing a specific fluorine content cyano ethyl ether compound, and were one of the causes which enlarge an exoergic rate being obtained.

[0010]

[Objects of the Invention] This invention tends to solve the trouble accompanying the above conventional techniques, and aims at offering the nonaqueous electrolyte rechargeable battery containing nonaqueous electrolyte and this nonaqueous electrolyte excellent in safety.

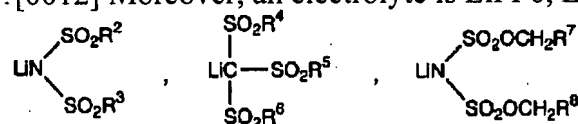
[0011]

[Summary of the Invention] The nonaqueous electrolyte concerning this invention is characterized by consisting of a non-aqueous solvent containing the fluorine content cyano ethyl ether compound expressed with the following general formula [1], and an electrolyte.

$X-(OR)_n-OCH_2CH_2-CN$ [1]

(X shows the fluorine atom permutation hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-10 among a formula [1], and R shows the alkylene group of the carbon atomic numbers 2-4.) Moreover, n is the integer of 0-30. As for said non-aqueous solvent, it is desirable that the annular carbonate and/or the chain-like carbonate are included, an annular carbonate is an annular carbonate compound with which a carbon number contains the alkylene group of 2-5, and, as for a chain-like carbonate, it is desirable that it is the chain-like carbonate compound with which a carbon number contains the hydrocarbon group of 1-5 again.

[0012] Moreover, an electrolyte is $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiOSO$ two R1, and [Formula 2].



It is desirable that it is at least one sort chosen out of (differing among the formula even if R1-R8 are mutually the same, and being the perfluoroalkyl radical of carbon numbers 1-6).

[0013] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention consists of a negative electrode containing a metal lithium, a lithium content alloy, the carbon material in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, the tin oxide in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, the silicon in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, or the titanium oxide in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, and a positive electrode which contains the multiple oxide of a lithium and transition metals as positive active material as said nonaqueous electrolyte and a negative-electrode active material.

[0014]

[Detailed Description of the Invention] Hereafter, the nonaqueous electrolyte and the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention are explained concretely.

[0015] The nonaqueous electrolyte concerning [nonaqueous electrolyte] this invention consists of a non-aqueous solvent which contains a fluorine content cyano ethyl ether compound as an indispensable component, and an electrolyte.

[0016] Each component which constitutes nonaqueous electrolyte first is explained.

In [fluorine content cyano ethyl ether compound] this invention, the compound expressed with the following general formula [1] is used as a fluorine content cyano ethyl ether compound.

$X-(OR)_n-OCH_2CH_2-CN$ [1]

(X shows the fluorine atom permutation hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-10 among a formula [1], and R shows the alkylene group of the carbon atomic numbers 2-4.) Moreover, n is the integer of 0-30.

[0017] The fluorine atom permutation hydrocarbon group of the carbon numbers 1-10 expressed with X among said formula It is the radical by which at least one hydrogen atom was permuted by the hydrocarbon group of carbon numbers 1-10 by the fluorine atom. Specifically A thing, a mono-fluoro methyl group ($-CH_2F$), difluoromethyl group ($-CHF_2$), A trifluoromethyl radical ($-CF_3$), 2-fluoro ethyl group ($-CH_2CH_2F$), A 2 and 2-difluoro ethyl group ($-CH_2CHF_2$), 2 and 2, 2-trifluoroethyl ($-CH_2CF_3$), 1, 1, 2, 2, and 2-pentafluoroethyl radical ($-CF_2CF_3$), A 3-

fluoropropyl radical ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$), 3, and 3-difluoro propyl group ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2$), 3, 3, and 3-trifluoro propyl group ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$), 2, 2, 3 and 3, a 3-pentafluoro propyl group ($-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$), - Although CF_2CF_3 , $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)3\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)5\text{CF}_3$, $-(\text{CH}_2)5\text{CF}_2\text{CF}_3$, $-(\text{CH}_2)2(\text{CF}_2)5\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2(\text{CF}_2)7\text{CF}_3$, p-fluoro phenyl ($-\text{C}_6\text{H}_4\text{-F}$), etc. are mentioned In this, a mono-fluoro methyl group ($-\text{CH}_2\text{F}$), difluoromethyl group ($-\text{CHF}_2$), a trifluoromethyl radical ($-\text{CF}_3$), 2-fluoro ethyl group ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$), 2 and 2, and 2-trifluoroethyl radical ($-\text{CH}_2\text{CF}_3$) are desirable.

[0018] Moreover, as an example of an alkylene group expressed with R among said formula, although $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, and $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_3)-$ are mentioned Preferably, they are $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ and $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$. Moreover, among a formula, it is the integer of 0 to 30, and n is 0-10 preferably and is the integer of 0-3 still more preferably.

[0019] As a fluorine content cyano ethyl ether compound expressed with a formula [1], it is $\text{CF}_3\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCH}_2\text{FCH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCF}_3\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CNp-F-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ (however, $-\text{C}_6\text{H}_4-$ expresses a phenylene group.).

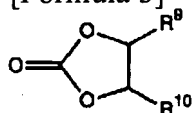
$\text{CF}_3\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCH}_2\text{FCH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCF}_3\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCF}_3\text{CH}_2\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCF}_3\text{CH}_2\text{-(OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCF}_3\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCF}_3\text{CH}_2\text{-(OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ etc. is mentioned. In this, especially a desirable fluorine content cyano ethyl ether compound is $\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCF}_3\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CNCF}_3\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$.

[0020] although the fluorine atomic number in the fluorine content cyano ethyl ether compound used by this invention should just be at least one or more -- desirable -- 1-10 -- it is 1-6 especially preferably. When a fluorine atomic number is in the range of 1-10, there is an advantage that the compatibility of a fluorine content cyano ethyl ether compound and non-aqueous solvents mentioned later, such as an annular carbonate and chain-like carbonate, becomes good. Such a fluorine content cyano ethyl ether compound is physically safe, a pyrolysis is hard to be carried out, and there are some which have fire retardancy, and it also has the property of being hard to receive electrochemical oxidation and reduction.

[0021] Although it can also be used as a non-aqueous solvent for nonaqueous electrolyte by the [non-aqueous-solvent] above-mentioned fluorine content cyano ethyl ether compound independent, it can also use as a mixed solvent with other non-aqueous solvents, such as a carbonate. In this case, in order to raise the safety of a cell, as for said fluorine content cyano ethyl ether compound, it is desirable to be preferably contained in a non-aqueous solvent in 20 - 70% of the weight of the amount still more preferably one to 90% of the weight 0.1 to 100% of the weight. In especially the nonaqueous electrolyte concerning this invention, it is [whenever / ionic conduction] desirable from the field of improvement to use the mixed solvent containing the above-mentioned fluorine content cyano ethyl ether compound, an annular carbonate, and/or a chain-like carbonate.

[0022] As an annular carbonate used by [annular carbonate] this invention, the carbonate expressed with the following general formula [2], for example is mentioned.

[Formula 3]



[2]

(Here, even if R⁹ and R¹⁰ are mutually the same, they may differ from each other, and they show the shape of the shape of a hydrogen atom and a straight chain, and branching, an annular alkyl group, or the halogenation alkyl group that permuted a part or all of hydrogen by at least one sort of chlorine or a bromine.) As a straight chain-like alkyl group, the straight chain-like alkyl group of the carbon numbers 1-4, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl, is desirable. As a branching-like alkyl group, the letter alkyl group of branching of the carbon numbers 3-6, such as an isopropyl group, an isobutyl radical, sec-butyl, and tert-butyl, is desirable. As an annular alkyl group, annular alkyl groups of carbon numbers 5-10, such as a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, and a 1-methyl-cyclohexyl radical, are desirable.

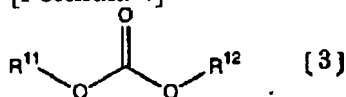
[0023] Moreover, as an annular carbonate, you may be not only the five-membered ring compound expressed with the above-mentioned formula [2] but 6 membered-ring compounds. Specifically as an annular carbonate expressed with such an account type [2], ethylene carbonate, propylene carbonate, 1, 2-butylene carbonate, 2, 3-butylene carbonate, 1, 3-propylene carbonate, 1, 3-butylene carbonate, 2, 4-pentene carbonate, 1, 3-pentene carbonate, vinylene carbonate, etc. are mentioned. Moreover, methyl groups, such as said propylene carbonate, can use the halogenation annular carbonate which permuted a part or all of hydrogen by at least one sort of a fluorine, chlorine, or a bromine.

[0024] That in which a carbon number contains the alkylene group of 2-5 as an annular carbonate in this invention is

desirable, and ethylene carbonate and propylene carbonate are desirable especially. Such an annular carbonate can also mix and use two or more sorts.

[0025] As [chain-like carbonate] chain-like carbonate, the carbonates expressed with the following general formula [3] are mentioned.

[Formula 4]



(Among a formula, even if R11 and R12 are mutually the same, they may differ from each other, and they are the shape of the shape of a straight chain, and branching, an annular alkyl group, or the halogenation alkyl group that permuted a part or all of hydrogen by at least one sort of a fluorine, chlorine, and a bromine.) As a straight chain-like alkyl group, the straight chain-like alkyl group of the carbon numbers 1-4, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, and butyl, is desirable. As a branching-like alkyl group, the letter alkyl group of branching of the carbon numbers 3-10, such as an isopropyl group, an isobutyl radical, sec-butyl, and tert-butyl, is desirable. As an annular alkyl group, annular alkyl groups of carbon numbers 5-10, such as a cyclopentyl group, a cyclohexyl radical, and a 1-methyl-cyclohexyl radical, are desirable.

[0026] Specifically as such a chain-like carbonate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, II n-propyl carbonate, dibutyl carbonate, diisopropyl carbonate, methylethyl carbonate, etc. are mentioned. The chain-like carbonate in which a carbon number contains the hydrocarbon group of 1-5 by this invention among such chain-like carbonates is desirable, and especially dimethyl carbonate, methylethyl carbonate, and diethyl carbonate are desirable.

[0027] When using a mixed solvent with a fluorine content cyano ethyl ether compound or a fluorine cyano ethyl ether compound, said annular carbonate, and/or a chain-like carbonate as a [solvent presentation] non-aqueous solvent In a nonaqueous solution, a fluorine content cyano ethyl ether compound It is still more preferably desirable to be most preferably contained in 20 - 70% of the weight of the amount one to 90% of the weight 0.1 to 100% of the weight. Moreover, as for said annular carbonate and/or a chain-like carbonate, it is desirable to be most preferably contained in 30 - 80% of the weight of the amount ten to 99% of the weight still more preferably zero to 99.9% of the weight in a non-aqueous solvent.

[0028] The reactivity of a positive electrode and the electrolytic solution can become low, and the nonaqueous electrolyte using the non-aqueous solvent of the above-mentioned presentation can raise the safety of a cell. That is, the nonaqueous electrolyte containing the non-aqueous solvent of the above solvent presentations falls to or less about 1 / 10 compared with the nonaqueous electrolyte in which the maximum exoergic rate when mixing with the positive electrode in a charge condition does not contain the fluorine content cyano ethyl ether compound.

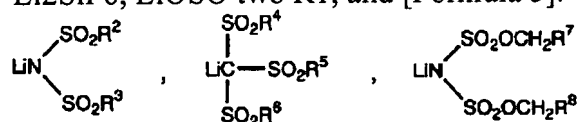
[0029] In addition, when the maximum exoergic rate expresses the maximum exoergic rate in exothermic reaction (it is the reaction of a positive electrode and nonaqueous electrolyte at this invention) and the maximum exoergic rate is measured on these conditions, what has the small maximum exoergic rate has a loose temperature rise, and it is safe for it. On the other hand, if cooling equipment with a rapidly sufficient temperature rise is not equipped with what has the large maximum exoergic rate, an exoergic rate exceeds an endoergic rate and includes the danger that reacting matter will carry out a thermal run away.

[0030] Such a maximum exoergic rate is measured using the AKUSERE rating calorimeter (ARC is called henceforth). In addition, ARC is one of the technique which evaluates the danger of a reactant chemical (Thermochimica Acta, 37 (1980), 1-30). ARC carries out the temperature up of the active substance gradually, if the heat of reaction generated from the active substance is detected, will make surrounding temperature in agreement with the temperature rise of the active substance, it will be made to go up, the active substance will be set in the pseudo-heat insulation condition, and self-exoergic decomposition of the active substance will be faithfully reproduced by this. moreover, the case where mixture with a fluorine content cyano ethyl ether compound or a fluorine content cyano ethyl ether compound, said annular carbonate, and/or a chain-like carbonate is used as a non-aqueous solvent by this invention -- the quantitative ratio of said annular carbonate and said chain-like carbonate -- 0:100-100:0 -- it is 20:80-80:20 (all are weight ratios) preferably.

[0031] In the nonaqueous electrolyte concerning solvent] this invention besides [, other solvents other than the above may be included as a non-aqueous solvent. As other solvents Gamma-butyrolactone, gamma-valerolactone, 3-methyl-gamma-butyrolactone, Cyclic ester, such as 2-methyl-gamma-butyrolactone, methyl formate, Ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate, propyl acetate, methyl propionate, Chain-like ester, such as methyl butyrate and valeric-acid methyl, 1,4-dioxane, 1, 3-dioxolane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, Cyclic ether, such as the 3-methyl -1,

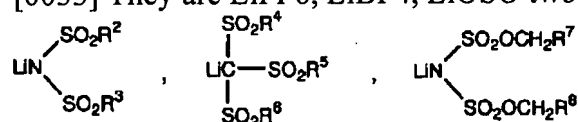
3-dioxolane, the 2-methyl -1, and 3-dioxolane, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 2-diethoxy ethane, diethylether, Phosphorus-containing compounds, such as sulfur containing compounds, such as the chain-like ether, such as wood ether, the methylethyl ether, and dipropyl ether, a sulfolane, and a dimethyl sulfate, a trimethyl phosphoric acid, and a triethyl phosphoric acid, can be mentioned. One sort or two sorts or more can be mixed and used for these solvents.

[0032] As an electrolyte used by [electrolyte] this invention, if used as an electrolyte for nonaqueous electrolyte, it can usually be used, without being limited especially. Specifically, they are LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiAlCl_6 , Li_2SiF_6 , LiOSO two R^1 , and [Formula 5].



(Among the formula, even if R^1 - R^8 are mutually the same, you may differ, and it is the perfluoroalkyl radical of carbon numbers 1-6) etc. -- lithium salt, the alkali-metal salt with which these lithiums were permuted by alkali metal are mentioned. these -- one sort -- or two or more sorts can use it, mixing.

[0033] They are LiPF_6 , LiBF_4 , LiOSO two R^1 , and [Formula 6] especially among these.



** -- it is desirable.

[0034] 0.1-3.0 mols /of such electrolytes are [1.] 0.5-2.0 mols/l. in concentration preferably, and being contained in nonaqueous electrolyte is usually desirable.

[0035] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning [nonaqueous electrolyte rechargeable battery] this invention consists of a negative electrode containing a metal lithium, a lithium content alloy, the carbon material in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, the tin oxide in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, the silicon in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, or the titanium oxide in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, and a positive electrode which contains the multiple oxide of a lithium and transition metals as positive active material as said nonaqueous electrolyte and a negative-electrode active material.

[0036] Such a nonaqueous electrolyte rechargeable battery is applicable to for example, a cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery. A cylindrical nonaqueous electrolyte rechargeable battery comes to contain the negative electrode 1 which applies a negative-electrode active material to the negative-electrode charge collector 9, and becomes it as shown in drawing 1, and the positive electrode 2 which comes to apply positive active material to the positive-electrode charge collector 10 with the cell can 5, where [of winding and a winding object] an electric insulating plate 4 is laid up and down through the separator 3 into which nonaqueous electrolyte was poured. the cell can 5 -- the cell lid 7 -- the obturation gasket 6 -- minding -- by closing, it is attached and connects with a negative electrode 1 or a positive electrode 2 electrically through the negative-electrode lead 11 and the positive-electrode lead 12, respectively, and it is constituted so that it may function as the negative electrode or positive electrode of a cell. In addition, a separator is the porous film.

[0037] By this cell, as for the positive-electrode lead 12, electrical installation with the cell lid 7 may be planned through the sheet metal 8 for current cutoff. By such cell, if the pressure inside a cell rises, the sheet metal 8 for current cutoff is pushed up, and deforms, the positive-electrode lead 12 will leave the above-mentioned sheet metal 8 and the welded part, and will be cut, and a current will be intercepted.

[0038] As a negative-electrode active material which constitutes such a negative electrode 1, any of a dope and the carbon material which can be dedoped can be used for a metal lithium, a lithium alloy, and a lithium ion. It is [among these] desirable to use a dope and the carbon material which can be dedoped for a lithium ion. As such a carbon material, graphite or amorphous carbon is sufficient, and all carbon materials, such as activated carbon, a carbon fiber, carbon black, and a meso carbon micro bead, can be used.

[0039] Moreover, as positive active material which constitutes a positive electrode 2, the multiple oxide which consists of the lithium and transition metals of LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , and $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ grade, V_2O_5 , etc. can be used.

[0040] In addition, a configuration, a gestalt, etc. of a cell may not be limited to said drawing 1 excluding the nonaqueous electrolyte which explained the nonaqueous electrolyte rechargeable battery concerning this invention above as the electrolytic solution, but you may be a coin mold or a square shape.

[0041]

[Effect of the Invention] Since the nonaqueous electrolyte concerning this invention is using the non-aqueous solvent of a specific solvent presentation, including a fluorine content cyano ethyl ether compound, its exoergic rate by the reaction with a positive electrode is low, and it is excellent in safety. Such nonaqueous electrolyte has conductivity in practical use level, and, moreover, an electrolyte does not separate it. Such nonaqueous electrolyte can be suitably used as an electrolyte for rechargeable lithium-ion batteries.

[0042]

[Example] Hereafter, although this invention is explained still more concretely based on an example, this invention is not limited at all by these examples.

[0043]

[Example 1] LiPF₆ was dissolved in the non-aqueous solvent which mixed the fluorine content cyano ethyl ether compound expressed with [preparation of nonaqueous electrolyte] ethylene carbonate (EC), dimethyl carbonate (DMC), and the following general formula so that it might be set to ethylene carbonate:dimethyl carbonate:fluorine content cyano ethyl ether (weight ratio) =20:20:60 so that it might become in l. and one mol /, and nonaqueous electrolyte was prepared.

CH₂FCH₂-OCH₂CH₂CN[0044] It mixed so that it might become the weight ratio of 91:3:6, the [production of the positive electrode for the maximum exoergic rate measurement] 2 (Pori (vinylidene fluoride)) and graphite were applied to the thing aluminum foil made into the shape of a slurry by NMP, after drying, it pressed, and the positive electrode was produced. [LiCoO and PVDF] In this way, the nonaqueous electrolyte for charge (what dissolved LiPF₆ in the solvent with which propylene carbonate and dimethyl carbonate were mixed by the volume ratio 1:1 so that it might become in l. and one mol /) which dissolved LiPF₆ in the solvent with which the obtained positive electrode, Li negative electrode, and propylene carbonate and dimethyl carbonate were mixed by the volume ratio 1:1 so that it might become in l. and one mol /was used, and constant-potential charge was performed by 4.4V. After charging, potential when 2 hour has passed was 4.37V. This electrode was fully washed and dried by dimethyl carbonate, and dimethyl carbonate was removed. This electrode was cut out to 2mm angle extent, and the positive electrode for the maximum exoergic rate measurement was produced.

[0045] Under the [maximum exoergic rate measurement] argon atmosphere, 0.3ml of nonaqueous electrolyte and 1.00g of positive electrodes for the maximum exoergic rate measurement which carried out [above-mentioned] preparation were mixed, and the measurement sample was produced. measurement -- ARCTM (Accelerating Rate Calorimeter) of COLUMBIA SCIENTIFIC -- using it -- a law -- it carried out by the method. The measurement temperature requirement was made into 40-350 degrees C. In addition, an exoergic rate expresses a part for the self-temperature rise of the sample per unit time amount, and the maximum exoergic rate is the maximum of the exoergic rate in a measurement period. A result is shown in Table 1.

[0046]

[Examples 2-7] In the example 1, except having made it what shows the fluorine content cyano ethyl ether compound to be used in Table 1, nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1 and the maximum exoergic rate was measured. A result is shown in Table 1.

[0047]

[The example 1 of a comparison] In the example 1, except having made the solvent presentation to be used into what is shown in Table 1, nonaqueous electrolyte was prepared like the example 1 and the maximum exoergic rate was measured. A result is shown in Table 1.

[0048]

[Table 1]

	フッ素含有シアノエチルエーテル化合物	溶媒組成(重量比)			最大発熱速度 (°C/min)
		EC	DMC	フッ素含有シアノエチルエーテル化合物	
実施例1	$\text{CH}_3\text{FCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	10
実施例2	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	5
実施例3	$\text{CH}_3\text{FCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	10
実施例4	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	4
実施例5	$\text{CF}_3\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	15
実施例6	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	10
実施例7	$\text{p-F-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	1
比較例1	使用せず	0	100	-	100以上

※ -C₆H₄-はフェニレン基を示す

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Nonaqueous electrolyte characterized by consisting of a non-aqueous solvent containing the fluorine content ciano ethyl ether compound expressed with the following general formula [1], and an electrolyte.

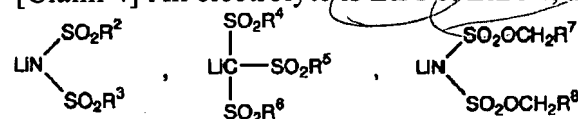
$X-(OR)_n-OCH_2CH_2-CN$ [1]

(X shows the fluorine atom permutation hydrocarbon group of the carbon atomic numbers 1-10 among a formula [1], and R shows the alkylene group of the carbon atomic numbers 2-4.) Moreover, n is the integer of 0-30.

[Claim 2] Nonaqueous electrolyte according to claim 1 to which said non-aqueous solvent is characterized by including an annular carbonate and/or a chain-like carbonate.

[Claim 3] Nonaqueous electrolyte according to claim 2 characterized by for an annular carbonate being the annular carbonate compound with which a carbon number contains the alkylene group of 2-5, and a chain-like carbonate being the carbonate compound with which a carbon number contains the hydrocarbon group of 1-5.

[Claim 4] An electrolyte is LiPF₆, LiBF₄, LiOSO two R1, and [Formula 1].



It is nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 3 characterized by being at least one sort chosen out of (differing among the formula even if R1-R8 are mutually the same, and being the perfluoroalkyl radical of carbon numbers 1-6).

[Claim 5] The nonaqueous electrolyte rechargeable battery which consists of a negative electrode containing a metal lithium, a lithium content alloy, the carbon material in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, the tin oxide in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, the silicon in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, or the titanium oxide in which the dope and dedope of a lithium ion are possible, and a positive electrode which contains the multiple oxide of a lithium and transition metals as positive active material as nonaqueous electrolyte according to claim 1 to 4 and a negative-electrode active material.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-164249

(P2000-164249A)

(43) 公開日 平成12年6月16日 (2000. 6. 16)

(51) Int.Cl.⁷

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

テ-マ-コ-ト* (参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平10-336632

(22) 出願日

平成10年11月27日 (1998. 11. 27)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 林 剛史

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

(72) 発明者 丹 弘明

千葉県袖ヶ浦市長浦字拓二号580番32 三

井化学株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ05 AJ12 AK03 AL01 AL02

AL06 AL12 AM01 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 BJ02 BJ14

HJ02

(54) 【発明の名称】 非水電解液および非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【課題】 安全性に優れ、かつ電池特性に優れた非水電解液を提供する。



(式[1]中、Xは、炭素原子数1~10のフッ素原子置換炭化水素基を示し、Rは炭素原子数2~4のアルキ

【解決手段】 下記一般式[1]で表されるフッ素含有シアノエチルエーテル化合物を含む非水溶媒と、電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

[1]

レン基を示す。またnは0~30の整数である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記一般式〔1〕で表されるフッ素含有シ*



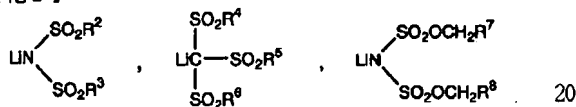
(式〔1〕中、Xは、炭素原子数1～10のフッ素原子置換炭化水素基を示し、Rは炭素原子数2～4のアルキレン基を示す。またnは0～30の整数である。)

【請求項2】前記非水溶媒が、環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルを含むことを特徴とする請求項1に記載の非水電解液。

【請求項3】環状炭酸エステルが、炭素数が2～5のアルキレン基を含む環状炭酸エステル化合物であり、鎖状炭酸エステルが、炭素数が1～5の炭化水素基を含む炭酸エステル化合物であることを特徴とする請求項2に記載の非水電解液。

【請求項4】電解質が、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiOS_2R^1$ 、

【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^8$ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である)から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の非水電解液と、

負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能なシリコン、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化チタンのいずれかを含む負極と、

正極活物質として、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極とからなる非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、フッ素含有シアノエチルエーテル化合物を含む非水電解液に関し、さらに詳しくは、安全性に優れ、かつ充放電特性に優れた非水電解液二次電池を提供する非水電解液に関する。また、本発明は、このような非水電解液を含む非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】近年、アルカリ金属の酸化・還元反応を利用した二次電池が盛んに研究されている。特にリチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料を負極に使用し、リチウムと金属との複合酸化物を正極に使用した電池は、リチウムイオン電池と呼ばれ、小型で、軽量であり、かつエネルギー密度が高いため、急速※50

*アノエチルエーテル化合物を含む非水溶媒と、電解質とからなることを特徴とする非水電解液。

〔1〕

※に利用分野が拡大している。ところで、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等の新しいポータブル電子機器が次々出現する中、このようなポータブル電子機器のさらなる機能向上を達成するため、リチウムイオン電池には、エネルギー密度を高めたり、放電電流を大きくするなどの性能向上が望まれている。

【0003】このようなリチウムイオン電池において、正極と負極との間のリチウムイオンのやり取りを行うために、非水電解液が用いられている。リチウムイオン電池は、電極の電位が高いため、水を溶媒とするものでは、加水分解してしまうため、通常、非水溶媒に、アルカリ金属塩を溶解したものが使用されている。

【0004】非水溶媒としては、アルカリ金属塩を溶解しやすく、かつ電気分解しにくい極性非プロトン性の有機溶媒が使用されており、代表的なものとして、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどのカーボネート類、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチルなどのエステル類、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソランなどのエーテル類などが挙げられる。また溶解されるアルカリ金属塩としては、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ などのリチウム塩が挙げられる。

【0005】このような非水電解液には、使用される電池の放電性能を向上させるため、導電性が高く、粘度が低いことが望まれる。また、充放電を繰り返すことによって、電池性能が劣化しないように、正極・負極に対して、化学的かつ電気化学的に安定であることが望まれている。

【0006】また、このような非水電解液の多くは可燃性であるため、電池から非水電解液が漏液したときに、着火爆発したり、燃焼したりすることも想定され、非水電解液の安全性の向上も望まれている。このため、たとえば、非水電解液に難燃性のリン酸エステルを添加するもの(特開平8-22839号公報参照)、ハロゲン化合物を使用するもの(特開昭63-248072号公報参照)などが提案されている。ハロゲン化合物のうち、とくにフッ素化合物は、電気化学的安定性が高く、かつ引火点が高いなどの性質を有している。

【0007】また、電池に万が一の事故が起こり、電池内部でショートしたり、過充電によって電解液が電気分解したり、あるいは外部からの高温に晒されたりしたときに、電池に貯えられたエネルギーが熱として放出され、いわゆる熱暴走が起こる場合がある。このため、市販の電池では、過充電防止、過電流防止、内部温度上昇時のセパレータによるシャットダウンなどの対策が充分

に図られているが、非水電解液にも、さらに安全性を向上させることが望まれている。

【0008】電池が熱暴走に至るプロセスは、何らかの原因で、電極と電解液との化学反応が開始する温度に上昇し、この化学反応の発熱速度が、電池の放熱速度を上まわったときに、発熱による温度上昇がとまらなくなり、熱暴走にいたるといことが知られている。このような熱暴走を起りにくくするには、電解液と電極との発熱速度を低下させることが有効な対策となる。

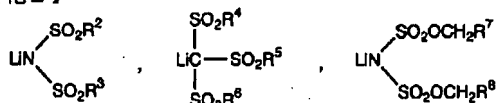
【0009】以上のような事情を鑑み、本発明者らは、上記課題を達成するべく、鋭意検討したところ、特定のフッ素含有シアノエチルエーテル化合物を含む非水溶媒を使用することで、発熱速度を大きくする原因の1つで*



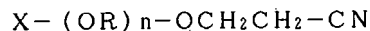
(式[1]中、Xは、炭素原子数1~10のフッ素原子置換炭化水素基を示し、Rは炭素原子数2~4のアルキレン基を示す。またnは0~30の整数である。) また、前記非水溶媒は、環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルを含んでいることが好ましく、環状炭酸エステルは、炭素数が2~5のアルキレン基を含む環状炭酸エステル化合物であり、鎖状炭酸エステルは、炭素数が1~5の炭化水素基を含む鎖状炭酸エステル化合物であることが好ましい。

【0012】また電解質は、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiOSO_2R^1$ 、

【化2】



(式中、 $R^1 \sim R^8$ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1~6のパーフルオロアルキル基である) から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。



(式[1]中、Xは、炭素原子数1~10のフッ素原子置換炭化水素基を示し、Rは炭素原子数2~4のアルキレン基を示す。またnは0~30の整数である。)

【0017】前記式中、Xで表される炭素数1~10のフッ素原子置換炭化水素基は、炭素数1~10の炭化水素基に少なくとも1個の水素原子がフッ素原子で置換された基であり、具体的にはもの、モノフルオロメチル基($-CH_2F$)、ジフルオロメチル基($-CHF_2$)、トリフルオロメチル基($-CF_3$)、2-フルオロエチル基($-CH_2CH_2F$)、2,2-ジフルオロエチル基($-CH_2CHF_2$)、2,2,2-トリフルオロエチル基($-CH_2CF_3$)、1,1,2,2,2-ペンタフルオロエチル基($-CF_2CF_3$)、3-フルオロプロピル基($-CH_2CH_2CH_2F$)、3,3-ジフルオロプロピル基($CH_2CH_2CHF_2$)、3,3,3-トリフルオ

*あった正極と電解液との反応速度が小さい電解液が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、安全性に優れた非水電解液および該非水電解液を含む非水電解液二次電池を提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】本発明に係る非水電解液は、下記一般式[1]で表されるフッ素含有シアノエチルエーテル化合物を含む非水溶媒と、電解質とからなることを特徴としている。

[1]

※【0013】本発明に係る非水電解液二次電池は、前記非水電解液と、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能なシリコン、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化チタンのいずれかを含む負極と、正極活物質として、リチウムと遷移金属との複合酸化物を含む正極とからなる。

【0014】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る非水電解液および非水電解液二次電池について具体的に説明する。

【0015】[非水電解液]本発明に係る非水電解液は、必須成分としてフッ素含有シアノエチルエーテル化合物を含む非水溶媒と、電解質とからなる。

【0016】まず非水電解液を構成する各成分について説明する。

[フッ素含有シアノエチルエーテル化合物]本発明では、フッ素含有シアノエチルエーテル化合物としては、下記一般式[1]で表される化合物が使用される。

[1]

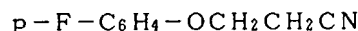
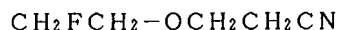
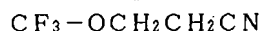
★ロアプロビル基($-CH_2CH_2CF_3$)、2,2,3,3,3-ペンタフルオロアプロビル基($-CH_2CF_2CF_3$)、 $-(CF_2)CF_3$ 、 $-CH_2(CF_2)_3CF_3$ 、 $-CH_2(CF_2)_5CF_3$ 、 $-(CH_2)_5CF_2CF_3$ 、 $-(CH_2)_2(CF_2)_5CF_3$ 、 $-CH_2(CF_2)_7CF_3$ 、p-フルオロフェニル($-C_6H_4-F$)などが挙げられるが、この中ではモノフルオロメチル基($-CH_2F$)、ジフルオロメチル基($-CHF_2$)、トリフルオロメチル基($-CF_3$)、2-フルオロエチル基($-CH_2CH_2F$)、2,2,2-トリフルオロエチル基($-CH_2CF_3$)が好ましい。

【0018】また前記式中、Rで表されるアルキレン基の具体例としては、 $-CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH(C_6H_5)-$ 、 $-CH_2CH(CH_2CH_3)-$ 、 $-CH_2CH_2CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ 、 $-CH_2CH_2$

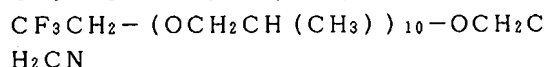
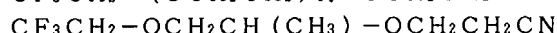
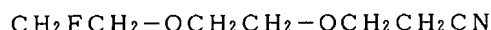
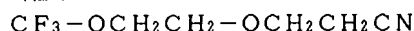
5

(CH₂OCH₃)_nが挙げられるが、好ましくは、-CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)-である。また式中、nは0から30の整数であり、好ましくは0~10であり、さらに好ましくは、0~3の整数である。

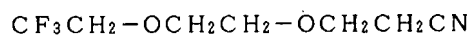
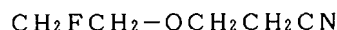
【0019】式[1]で表されるフッ素含有シアノエチルエーテル化合物としては、



(但し-C₆H₄-はフェニレン基を表す。)



などが挙げられる。この中で特に好ましいフッ素含有シアノエチルエーテル化合物は、



である。

【0020】本発明で使用するフッ素含有シアノエチルエーテル化合物中のフッ素原子数は、少なくとも1以上であればよいが、好ましくは1~10、特に好ましくは1~6である。フッ素原子数が1~10の範囲にあるとフッ素含有シアノエチルエーテル化合物と後述する環状炭酸エステル、鎖状炭酸エステルなどの非水溶媒との相溶性が良くなるという利点がある。このようなフッ素含有シアノエチルエーテル化合物は、物理的に安全で、熱分解されにくく、難燃性を有するものもあり、また電気化学的な酸化・還元を受けにくいという特性も有している。

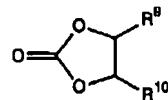
【0021】[非水溶媒]上記フッ素含有シアノエチルエーテル化合物単独で、非水電解液用の非水溶媒として使用することもできるが、炭酸エステル等の他の非水溶媒との混合溶媒として用いることもできる。この場合、電池の安全性を向上させるためには前記フッ素含有シアノエチルエーテル化合物は、非水溶媒に、0.1~100重量%、好ましくは1~90重量%、さらに好ましくは20~70重量%の量で含まれていることが望ましい。本発明に係る非水電解液では、イオン電導度向上の面から、特に上記フッ素含有シアノエチルエーテル化合物と環状炭酸エステルおよび/または鎖状炭酸エステルを含む混合溶媒を使用することが好ましい。

【0022】[環状炭酸エステル]本発明で使用する環状炭酸エステルとしては、たとえば下記一般式[2]で

6

表されるカーボネート類が挙げられる。

【化3】



[2]

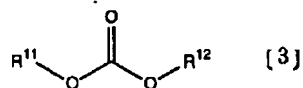
(ここで、R⁹、R¹⁰は互いに同一であっても異なってもよく、水素原子、直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、または水素の一部または全部を塩素または臭素の少なくとも1種で置換したハロゲン置換アルキル基を示す。直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1~4の直鎖状アルキル基が好ましい。分枝状アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの炭素数3~6の分岐状アルキル基が好ましい。環状アルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基など炭素数5~10の環状アルキル基が好ましい。)

【0023】また、環状炭酸エステルとしては、上記式[2]で表される5員環化合物のみならず6員環化合物であってもよい。このような式[2]で表される環状炭酸エステルとして、具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、2,3-ブチレンカーボネート、1,3-プロピレンカーボネート、1,3-ブチレンカーボネート、2,4-ペンチレンカーボネート、1,3-ペンチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどが挙げられる。また、前記プロピレンカーボネートなどのメチル基が水素の一部または全部をフッ素、塩素または臭素の少なくとも1種で置換したハロゲン置換環状炭酸エステルを用いることができる。

【0024】本発明では、環状炭酸エステルとして、炭素数が2~5のアルキレン基を含むものが好ましく、特に、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。このような環状炭酸エステルは2種以上を混合して使用することもできる。

【0025】[鎖状炭酸エステル]鎖状カーボネートとしては、下記一般式[3]で表される炭酸エステル類が挙げられる。

【化4】



[3]

(式中、R¹¹、R¹²は、互いに同一でも異なってもよく、直鎖状、分枝状、環状のアルキル基、または水素の一部または全部をフッ素、塩素、臭素の少なくとも1種で置換したハロゲン置換アルキル基である。直鎖状アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1~4の直鎖状アルキル基が好ましい。分枝状アルキル基としては、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの炭素

数3～10の分岐状アルキル基が好ましい。環状アルキル基としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-メチルシクロヘキシル基など炭素数5～10の環状アルキル基が好ましい。))

【0026】このような鎖状炭酸エステルとして、具体的には、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジn-プロピルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどが挙げられる。このような鎖状炭酸エステルのうち、本発明では、炭素数が1～5の炭化水素基を含む鎖状炭酸エステルが好ましく、とくにジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、ジエチルカーボネートが好ましい。

【0027】〔溶媒組成〕非水溶媒としてフッ素含有シアノエチルエーテル化合物またはフッ素シアノエチルエーテル化合物と前記環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルとの混合溶媒を用いる場合は、非水溶液中にフッ素含有シアノエチルエーテル化合物は、0.1～100重量%、さらに好ましくは1～90重量%、最も好ましくは20～70重量%の量で含まれていることが望ましく、また、前記環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルは、非水溶媒中に0～99.9重量%、さらに好ましくは10～99重量%、最も好ましくは30～80重量%の量で含まれていることが望ましい。

【0028】上記組成の非水溶媒を用いた非水電解液は、正極と電解液との反応性が低くなり、電池の安全性を向上させることができる。即ち、上記のような溶媒組成の非水溶媒を含む非水電解液は、充電状態にある正極と混合したときの最大発熱速度が、フッ素含有シアノエチルエーテル化合物を含んでいない非水電解液と比べて、約1/10以下に低下する。

【0029】なお、最大発熱速度は、発熱反応(本発明では、正極と非水電解液との反応)における、最大の発熱速度を表し、同条件で最大発熱速度を測定した場合、最大発熱速度が小さいものは温度上昇が緩やかで安全である。これに対し、最大発熱速度が大きいものは、温度上昇が急激であり、たとえば十分な冷却設備が備えていないと、発熱速度が吸熱速度を上回り、反応物質が熱暴走するという危険性を含んでいる。

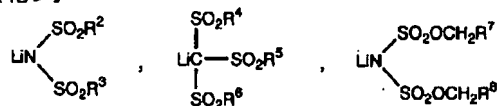
【0030】このような最大発熱速度は、アクセレーティングカロリメータ(以後、ARCと称す)を用いて、測定される。なおARCは、反応性化学物質の危険性を評価する手法の1つである(Thermochemical Acta, 37(1980), 1-30)。ARCは、反応性物質を徐々に升温し、反応性物質から発生する反応熱を検知すると、周囲の温度を反応性物質の温度上昇と一致させて上昇させ、反応性物質を擬断熱状態におくものであり、これによって、反応性物質の自己発熱分解が忠実に再現される。また本発明で非水溶媒としてフッ素含有シアノエチルエー

テル化合物またはフッ素含有シアノエチルエーテル化合物と前記環状炭酸エステルおよび／または鎖状炭酸エステルとの混合物を用いる場合、前記環状炭酸エステルと前記鎖状炭酸エステルとの量比は0:100～100:0、好ましくは20:80～80:20(何れも重量比)である。

【0031】〔他の溶媒〕本発明に係る非水電解液では、非水溶媒として、上記以外の他の溶媒を含んでいてもよく、他の溶媒としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、3-メチル γ -ブチロラクトン、2-メチル γ -ブチロラクトンなどの環状エステル、蟻酸メチル、蟻酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、吉草酸メチルなどの鎖状エステル、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキサラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1,3-ジオキサラン、2-メチル-1,3-ジオキサランなどの環状エーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、ジエチルエーテル、ジメチルエーテル、メチルエチルエーテル、ジプロピルエーテルなどの鎖状エーテル、スルホラン、硫酸ジメチルなどの含イオウ化合物、トリメチルリン酸、トリエチルリン酸などの含リン化合物を挙げることができる。これらの溶媒は、1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0032】〔電解質〕本発明で使用する電解質としては、通常、非水電解液用電解質として使用されているものであれば、特に限定されことなく使用することができる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiAlCl_6 、 Li_2SiF_6 、 LiOSO_2R^1 、

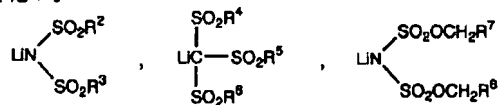
【化5】



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ は、互いに同一であっても異なってもよく、炭素数1～6のパーフルオロアルキル基である)などのリチウム塩、およびこれらのリチウムがアルカリ金属に置換されたアルカリ金属塩などが挙げられる。これらは、1種または2種以上混合して使用することができる。

【0033】これらのうち、特に、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiOSO_2R^1 、

【化6】



が好ましい。

【0034】このような電解質は、通常、0.1～3.0モル/リットル、好ましくは0.5～2.0モル/リット

ルの濃度で、非水電解液中に含まれていることが望ましい。

【0035】[非水電解液二次電池]本発明に係る非水電解液二次電池は、前記非水電解液と、負極活物質として金属リチウム、リチウム含有合金、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な炭素材料、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化スズ、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能なシリコン、リチウムイオンのドーブ・脱ドーブが可能な酸化チタンのいずれかを含む負極と、正極活物質として、リチウムと遷移金属との複

合酸化物を含む正極とから構成される。
【0036】このような非水電解液二次電池は、たとえば円筒型非水電解液二次電池に適用できる。円筒型非水電解液二次電池は、図1に示すように負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とを、非水電解液を注入されたセパレータ3を介して巻回し、巻回体の上下に絶縁板4を載置した状態で電池缶5に収納してなるものである。電池缶5には、電池蓋7が封口ガasket6を介してかしめることにより取り付けられ、それぞれ負極リ

ード11および正極リード12を介して負極1あるいは正極2と電気的に接続され、電池の負極あるいは正極として機能するように構成されている。なおセパレータは多孔性の膜である。

【0037】この電池では、正極リード12は、電流遮断用薄板8を介して電池蓋7との電気的接続が図られていてもよい。このような電池では、電池内部の圧力が上昇すると、電流遮断用薄板8が押し上げられ変形し、正極リード12が上記薄板8と溶接された部分を残して切断され、電流が遮断される。

【0038】このような負極1を構成する負極活物質としては、金属リチウム、リチウム合金、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料のいずれを用いることができる。これらのうちで、リチウムイオンをドーブ・脱ドーブすることが可能な炭素材料を用いることが好ましい。このような炭素材料としてはグラファイトでも非晶質炭素でもよく、活性炭、炭素繊維、カーボンブラック、メソカーボンマイクロビーズ等あらゆる炭素材料を用いることができる。

【0039】また正極2を構成する正極活物質としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{(1-x)}\text{O}_2$ 等のリチウムと遷移金属とからなる複合酸化物、 V_2O_5 などを用いることができる。

【0040】なお本発明に係る非水電解液二次電池は、電解液として以上説明した非水電解液を含むものであり、電池の形状および形態等は前記図1に限定されず、コイン型、あるいは角型などであってもよい。

【0041】

【発明の効果】本発明に係る非水電解液は、フッ素含有シアノエチルエーテル化合物を含み、かつ特定の溶媒組

成の非水溶媒を使用しているため、正極との反応による発熱速度が低く、安全性に優れている。またこのような非水電解液は、伝導性が実用レベルにあり、しかも電解質の分離することなどが無い。このような非水電解液は、リチウムイオン二次電池用の電解質として好適に使用することができる。

【0042】

【実施例】以下、本発明について実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明は、これら実施例により何等限定されるものではない。

【0043】

【実施例1】[非水電解液の調製]エチレンカーボネート(EC)とジメチルカーボネート(DMC)と下記一般式で表されるフッ素含有シアノエチルエーテル化合物とを、エチレンカーボネート：ジメチルカーボネート：フッ素含有シアノエチルエーテル(重量比)=20:20:60となるように混合した非水溶媒に、 LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解して非水電解液を調製した。

20 $\text{CH}_2\text{FCH}_2-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$

【0044】[最大発熱速度測定用正極の作製] LiCoO_2 とPVDF(ポリ(フッ化ビニリデン))とグラファイトとを、91:3:6の重量比となるように混合し、NMPでスラリー状としたものアルミ箔に塗布し、乾燥したのちプレスして正極を作製した。こうして得られた正極と、 Li 負極と、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとが体積比1:1で混合された溶媒に LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解した充電用非水電解液(プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとが体積比1:1で混合された溶媒に LiPF_6 を1モル/リットルとなるように溶解したもの)を使用して、4.4Vで定電圧充電を行った。充電したのち、2時間経ったときの電位は4.37Vであった。この電極を、ジメチルカーボネートで充分に洗浄・乾燥し、ジメチルカーボネートを除去した。この電極を2mm角程度に裁断して、最大発熱速度測定用正極を作製した。

30

【0045】[最大発熱速度測定]アルゴン雰囲気下で、上記調製した非水電解液0.3mlと最大発熱速度測定用正極1.00gとを混合し、測定サンプルを作製した。測定は、COLUMBIA SCIENTIFIC社のARCTM(Accelerating Rate Calorimeter)を使用して、定法によって行った。測定温度範囲は、40~350℃とした。なお、発熱速度とは、単位時間あたりのサンプルの自己温度上昇分を表し、最大発熱速度とは測定期間中の発熱速度の最大値である。結果を表1に示す。

【0046】

【実施例2~7】実施例1において、使用するフッ素含有シアノエチルエーテル化合物を表1に示すものにした以外は、実施例1と同様に非水電解液を調製し、最大発

50

熱速度を測定した。結果を表1に示す。

【0047】

【比較例1】実施例1において、使用する溶媒組成を表1に示すものにした以外は、実施例1と同様に非水電解*

*液を調製し、最大発熱速度を測定した。結果を表1に示す。

【0048】

【表1】

	フッ素含有シアノエチルエーテル化合物	溶媒組成(重量比)			最大発熱速度 (°C/min)
		EC	DMC	フッ素含有シアノエチルエーテル化合物	
実施例1	$\text{CH}_3\text{FCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	10
実施例2	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	5
実施例3	$\text{CH}_3\text{FCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	10
実施例4	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	4
実施例5	$\text{CF}_3\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{10}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	15
実施例6	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	10
実施例7	$\text{p-F-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CN}$	20	20	60	1
比較例1	使用せず	0	100	-	100以上

* $-\text{C}_6\text{H}_4-$ はフェニレン基を示す

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の非水電解液二次電池の一実施例を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1・・・負極
- 2・・・正極
- 3・・・セパレータ
- 4・・・絶縁板

※5・・・電池缶

6・・・封口ガスケット

7・・・電池蓋

20 8・・・電流遮断用薄板

9・・・負極集電体

10・・・正極集電体

11・・・負極リード

※ 12・・・正極リード

【図1】

